

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **ZAVRŠNI RAD**

**Tomislav Lisak**

Zagreb, 2013.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Ivan Juraga

Student:

Tomislav Lisak

Zagreb, 2013.

Izjavljujem da sam ovaj rad na temu „ZAŠTITNA SVOJSTVA EMULZIJA ZA STROJNU OBRADU“ izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Ivanu Juraga na pruženoj pomoći i savjetima tokom izrade rada.

Također se zahvaljujem svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala, a posebno prof. dr. sc. Vesni Alar i dr.sc Vinku Šimunoviću, na stručnoj pomoći, strpljenu, trudu i savjetima pri izradi završnog rada.

Tomislav Lisak



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Tomislav Lisak**

Mat. br.: 0035174343

Naslov rada na  
hrvatskom jeziku:

**ZAŠTITNA SVOJSTVA EMULZIJA ZA STROJNU OBRADU**

Naslov rada na  
engleskom jeziku:

**PROTECTION PROPERTIES OF EMULSIONS FOR MACHINE  
CUTTING**

Opis zadatka:

Sredstva za hlađenje i podmazivanje predstavljaju u današnjoj proizvodnji izrazito važan i neophodan faktor za obavljanje procesa obrade. U zavisnosti od sastava, svojstava i načina izrade sredstava za hlađenje i podmazivanje kod svih operacija obrade metala odvajanjem čestica imaju različite tehnološke funkcije. Jedna od tehnoloških funkcija sredstva za hlađenje i podmazivanje je privremena zaštita obradaka od korozije.

U radu je potrebno opisati glavne metode zaštite od korozije čeličnih konstrukcija, najvažnije značajke i područje upotrebe. Detaljnije obraditi primjenu inhibitora korozije te sredstva za hlađenje i podmazivanje s inhibitorima korozije.

U eksperimentalnom radu je potrebno uzorak od ugljičnog čelika elektrokemijski ispitati u različitim koncentracijama emulzije za strojnu obradu koje se koriste za hlađenje i podmazivanje. Analizirati rezultate i dati zaključak.

Zadatak zadan:

16. studenog 2012.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Ivan Juraga

Rok predaje rada:

- 1. rok: 15. veljače 2013.
- 2. rok: 11. srpnja 2013.
- 3. rok: 13. rujna 2013.

Predviđeni datumi obrane:

- 1. rok: 27., 28. veljače i 1. ožujka 2013.
- 2. rok: 15., 16. i 17. srpnja 2013.
- 3. rok: 18., 19. i 20. rujna 2013.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS KRATICA I OZNAKA .....	V
SAŽETAK.....	VI
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Općenito o koroziji.....	2
2.2. Klasifikacija korozijskih procesa .....	3
2.2.1. Korozija metala prema mehanizmu procesa .....	3
2.2.2. Geometrijska klasifikacija korozije .....	4
2.2.2.1. Opća korozija .....	4
2.2.2.2. Lokalna korozija .....	5
2.2.2.3. Selektivna korozija.....	6
2.2.2.4. Interkristalna korozija .....	7
2.3. Metode zaštite od korozije .....	8
2.3.1. Elektrokemijske metode zaštite .....	9
2.3.1.1. Anodna zaštita.....	9
2.3.1.2. Katodna zaštita.....	9
2.3.2. Zaštita metala prevlakama .....	11
2.3.2.1. Metalne prevlake.....	12
2.3.2.2. Anorganske prevlake .....	13
2.3.2.3. Organske prevlake .....	13
2.3.3. Zaštita oblikovanjem i konstrukcijskim mjerama.....	14
2.4. Zaštita metala obradom korozijske sredine-inhibitori .....	15
2.4.1. Primjena inhibitora.....	15
2.4.2. Odabir inhibitora .....	16
2.4.3. Koncentracija inhibitora.....	16
2.4.4. Nedostatci inhibitora .....	17
2.4.5. Klasifikacija inhibitora.....	17
2.4.5.1. Anodni inhibitori.....	18
2.4.5.2. Katodni inhibitori.....	19
2.4.5.3. Mješoviti inhibitori .....	19
2.4.5.4. Hlapljivi inhibitori .....	20
2.4.5.5. Taložni inhibitori .....	22
2.4.5.6. Sinergistički efekt inhibitora.....	22
2.5. SHIP kao privremena zaštita od korozije.....	23
2.5.1. SHIP – sredstvo hlađenja, ispiranja i podmazivanja.....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	25
3.1. Priprema elektrolita i uzoraka za ispitivanje.....	25
3.2. Rezultati ispitivanja.....	29
3.3. Analiza ispitivanja.....	33

4. ZAKLJUČAK.....	34
LITERATURA.....	35
PRILOZI.....	37

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Primjer korozije [3] .....	2
Slika 2.	Shema korozijskog članka [ 6] .....	4
Slika 3.	Opća korozija [7 ].....	4
Slika 4.	Rupičasta korozija [8 ] .....	5
Slika 5.	Prikaz selektivne korozije na zavarenom spoju od Cr-Ni čelika u području pripoja s previsokim udjelom delta ferita [10] .....	6
Slika 6.	Interkristalna korozija [11] .....	7
Slika 7.	Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje [12] .....	10
Slika 8.	Katodna zaštita s žrtvovanom anodom [12] .....	11
Slika 9.	Primjer pocinčavanja ograde vrućim uranjanjem [13] .....	12
Slika 10.	Primjer provjere debljine zaštitnog sloja na cjevovodu [14].....	13
Slika 11.	Mehanizam djelovanja hlapljivog inhibitora [22] .....	21
Slika 12.	VCI inhibitor [23].....	21
Slika 13.	Primjena SHIP-a u procesu obrade odvajanjem čestica [24] .....	24
Slika 14.	Potenciostat/Galvanostat model 273A .....	25
Slika 15.	Pripremljeni uzorci .....	26
Slika 16.	Ispitni uzorak u radnoj elektrodi .....	27
Slika 17.	Elektrokemijska ćelija .....	27
Slika 18.	Stereomikroskop model Leica MZ6.....	29
Slika 19.	Ovisnost potencijala o vremenu .....	30
Slika 20.	Linearna polarizacija .....	30
Slika 21.	Tafelove krivulje polarizacije.....	31
Slika 22.	Stereomikroskopske snimke uzoraka nakon ispitivanja.....	32

## POPIS TABLICA

Tablica 1. Parametri korozije nelegiranog čelika .....	31
--	----



**POPIS KRATICA I OZNAKA**

SHIP	-	Sredstvo hlađenja, ispiranja i podmazivanja
SAD	-	Sjedinjene Američke Države
VCI	-	Volatile corrosion inhibitors – Hlapljivi inhibitor korozije
VPI	-	Vapour phase inhibitors – Inhibitori u parnoj fazi
SCE	-	Standard calomel electrode – Standardna kalomelna elektroda

Oznaka	Jedinica	Opis
$E_{kor}$	V	Korozijski potencijal
$R_p$	$\Omega$	Polarizacijski otpor
$\beta_a$	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
$\beta_k$	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca
$J_{kor}$	$A/m^2$	Gustoća korozijske struje
$j_{ni}$	$A/m^2$	Gustoća korozijske struje u sustavu bez inhibitora
$j_{inh}$	$A/m^2$	Gustoća korozijske struje u sustavu sa inhibitora
$V_{kor}$	(mm/god)	Brzina korozije
$Z$	%	Učinkovitost inhibitora

## SAŽETAK

Završni rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu opisani su korozijski procesi, prikazane su vrste korozijskih procesa i iznesene metode zaštite konstrukcijskih materijala od korozije. Opširnije je obrađeno područje zaštite obradom korozivne sredine u kojem su detaljnije obrađeni inhibitori korozije. Također je detaljnije obrađeno područje koje je vezano uz primjenu inhibitora korozije u sredstvima hlađenja, ispiranja i podmazivanja koja se koriste pri strojnoj obradi metala.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je istraživanje zaštitnih svojstva emulzija na način da su uzorci od nelegiranog čelika ispitivani pomoću potenciostatske metode elektrokemijskih korozijskih ispitivanja pri čemu su korištene različite koncentracije emulzije u svrhu utvrđivanja učinkovitost inhibitora.

Ključne riječi: *korozija, čelik, SHIP, inhibitori korozije*

## 1. UVOD

U današnje vrijeme koristimo mnoge konstrukcijske materijale koji moraju ispuniti tehnološke zahtjeve novih proizvoda. Najčešće su to materijali koji se pronalaze u prirodi u obliku sirovina. Da bi sirovina postala konstrukcijski materijal mora proći kroz proces prerade, a zatim i obrade, za koje je bitno da budu što brži uz najmanje moguće troškove.

Nelegirani čelik jedan je od najvažnijih konstrukcijskih materijala i njegova proizvodnja pokriva čak 85% ukupne proizvodnje čelika. Kao sirovina nema veliku vrijednost i funkcionalnost pa mora proći procese obrade koji mu dodaju vrijednost i u konačnici osiguravaju funkcionalnost. Obrada odvajanjem čestica jedna je od glavnih obrada konstrukcijskih čelika. Njezinu primjenu možemo naći u svim dijelovima industrije, od obrade velikih konstrukcijskih dijelova preko obrade alata za druge postupke obrade pa sve do sitnih dijelova koji se koriste u elektronici, medicini i industriji. Da bi ispunili zahtjeve koji se stavljaju pred te obrade, kao što je kvaliteta i točnost površine te proizvodnost, koristimo sredstva hlađenja, ispiranja i podmazivanja (SHIP). Osim osnovnih funkcija koja su sadržana u imenu, vrlo važna svojstvo su i zaštita obratka od korozije. Zaštita se temelji na inhibitorima koji se nalaze u SHIP-u. Važno je zaštititi obradak neposredno nakon procesa obrade, kada se obradak šalje na drugu operaciju ili na skladište. U slučaju da se obradak ne zaštiti, pod utjecajem korozijskih djelovanja, dolazi do korodiranja površine obratka. To poskupljuje proizvodnju jer se prije sljedećeg koraka obavezno mora pristupiti dodatnom postupku za uklanjanje korozije. Taj postupak uvelike povećava troškove proizvodnje jer se gubi dragocjeno vrijeme i mora se ulagati dodatna energija. Broj materijala je jako velik, a broj inhibitora koji se smiju upotrebljavati bez štetnih utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje je malen. Zbog toga proizvođači SHIP-a ulažu velika sredstva i napore kako bi za svaki pojedini materijal ponudili sredstva koja često sadrže mješovite inhibitore kako bi imala što bolju inhibiciju. Samim time se smanjuju troškovi proizvodne i povećava proizvodnost te je utrošak energije manji što smanjuje štetna djelovanja na okoliš.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Općenito o koroziji

Koroziju definiramo kao nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim djelovanjem. Uz metale, korodirati mogu i drugi materijali kao što su keramika, staklo, polimerni materijali i beton. No zbog svoje električne vodljivosti, koja uzrokuje elektokemijsku koroziju, razaranje metala korozijom tretira se drugačije nego korozije ostalih materijala [1, 2].

U današnje je vrijeme potrebno posvetiti puno više pažnje koroziji metala nego ranije zbog [1]:

- povećanja upotrebe materijala u svim područjima tehnologije,
- štednje materijala izrađuju se sve tanje konstrukcije,
- pojačavanja se korozivnost okoline zbog različitih zagađenja,
- uporaba metala za specijalnu primjenu koji su često i rijetki i skupi.

Važnost zaštite od korozije vidimo i iz istraživanja provedenima u SAD koja pokazuju da su godišnji troškovi zbog korozije iznose oko 275 milijardi dolara što iznosi oko 3,1% američkog bruto nacionalnog dohotka. Ovi troškovi uključuju nastalu štetu zbog korozije kao i troškove zaštite konstrukcijskih materijala. U vrijeme kad nam ponestaje rude za izradu željeza poražavajuća je statistika, sa švedskog Instituta za koroziju, koja nam govori kako je tijekom 33 godine zbog korozije propalo 44% ukupno proizvedenog željeza [1, 2].



Slika 1. Primjer korozije [3]

Da bi se sve to spriječilo, ili barem smanjilo, provode se istraživanja kojima su ciljevi otkriti uzroke korozije zatim traženje postupaka koji povećavaju otpornost metala prema koroziji te proučavanje mehanizama korozijskih procesa [1, 2].

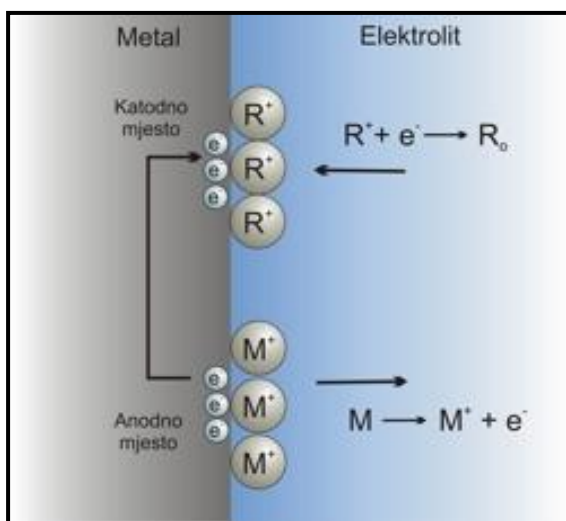
## **2.2. Klasifikacija korozijskih procesa**

Korozijski procesi se mogu podijeliti prema mehanizmu procesa korozije i s obzirom na pojavni oblik korozije. Korozija se javlja i kod metalnih i kod nemetalnih konstrukcijskih materijala, pa se koristi i podjela na koroziju metala i koroziju nemetala. Kako su u današnjoj industriji strojarskih konstrukcija metali osnovni materijali, potrebno je naročitu pažnju posvetiti korozijskom ponašanju upravo njih. Prema mehanizmu procesa korozije metala, razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju. S obzirom na pojavni oblik korozija može biti opća, lokalna, selektivna i interkristalna [4].

### **2.2.1. Korozija metala prema mehanizmu procesa**

Kemijska korozija metala zbiva se u neelektrolitima, tj. u medijima koji ne provode električnu struju. Pri takvoj koroziji nastaju oksidi i sulfidi - spojevi metala s nemetalnim elementima. Javlja se u vrućim plinovima (npr. dimni plinovi) i u nevedenim tekućinama (goriva, maziva). Ova vrsta korozije u tehnici najčešće nastaje djelovanjem maziva na dijelove strojeva [2, 4]

Češći slučaj u praksi je elektrokemijska ili korozija u elektrolitima, tj. u medijima s ionskom vodljivošću. To je redoks proces pri kojemu dolazi do oksidacije atoma metala kao reducensa (donora elektrona) u slobodni kation uz istodobnu redukciju nekog oksidansa, tzv. depolarizatora (akceptora elektrona) (slika 2.). Elektrokemijska korozija se odvija u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u vlažnom tlu, u sokovima biološkog porijekla, u talinama soli, oksida i hidroksida te u atmosferi [1, 2, 5].



Slika 2. Shema korozijskog članka [ 6]

### 2.2.2. Geometrijska klasifikacija korozije

Prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja, korozija se dijeli na opću, lokalnu, selektivnu i interkristalnu [4] .

#### 2.2.2.1. Opća korozija

Opća korozija (slika 3) zahvaća čitavu površinu materijala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Ravnomjerna opća korozija tehnički je najmanje opasna jer se proces može lako pratiti i predvidjeti kada treba određeni dio popraviti ili ga zamijeniti s novim. Neravnomjerna opća korozija je puno opasnija. Do opće korozije dolazi kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije [4].

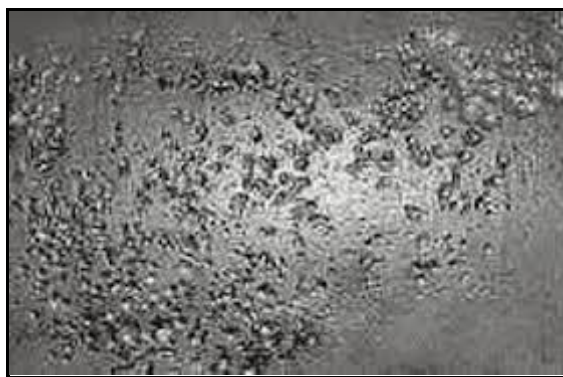


Slika 3. Opća korozija [7 ]

### 2.2.2.2. Lokalna korozija

Lokalna korozija napada samo neke dijelove izložene površine, te je ujedno i najrašireniji pojavni oblik korozije. Lokalna korozija se može podijeliti na pjegastu, rupičastu, potpovršinsku i kontaktanu [2, 5].

Pjegasta korozija (školjkasta) je ograničena na pojedine veće dijelove metalne površine. Jamičasta korozija (rupičasta, točkasta, eng. pitting) je usko lokalizirani oblik korozije koji se događa kada medij koji uzrokuje koroziju napada materijal i uzrokuje nastajanje malih rupa (slika 4). Rupičasta korozija je jedan od najopasnijih oblika korozije jer ju je vrlo teško predvidjeti i spriječiti, te relativno teško otkriti, događa se vrlo brzo te prodire u metal bez da uzrokuje vidljivi gubitak mase [2, 5].



**Slika 4. Rupičasta korozija [8 ]**

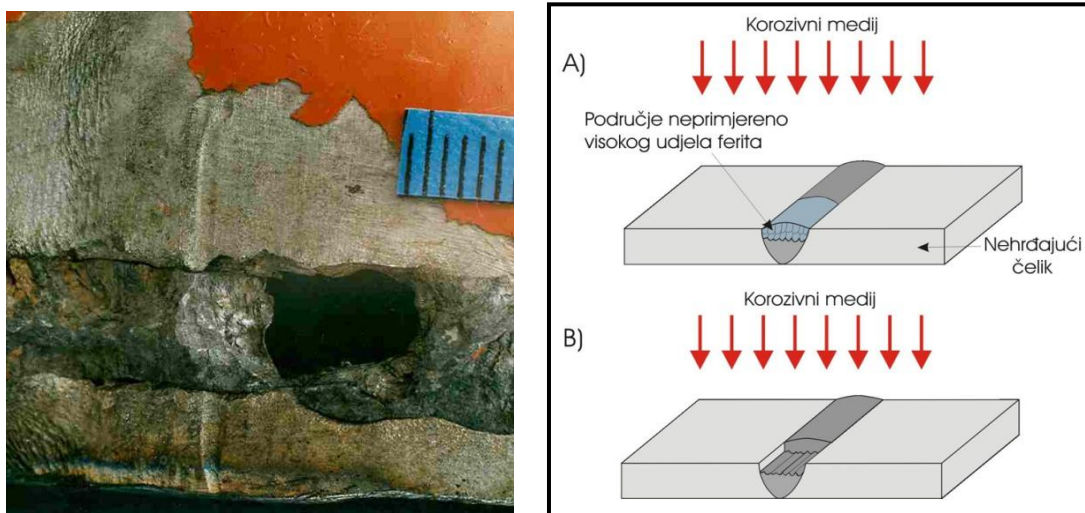
Korozija u procjepu je srodna rupičastoj koroziji, samo što umjesto rupica ima procjepe. Između dva konstrukcijska elementa (procjepa) nastaje razlika u koncentraciji elektrolita (najčešće kisika u elektrolitu).

Potpovršinska korozija se pojavljuje kada se žarišta rupičaste korozije šire u dubini materijala te ga raslojavaju. Najraširenija je u valjanim metalima u dodiru s morskom vodom i s kiselinama. Na površini materijala pri tome često nastaju mjehuri jer se u njegovoj unutrašnjosti gomilaju čvrsti korozijski produkti kojima je volumen veći od volumena uništenoga materijala [2, 5].

Kontaktnu koroziju možemo podijeliti na galvansku kontaktnu koroziju koja se javlja pri dodiru dvaju različitih metala te na pukotinsku kontaktnu koroziju pri dodiru dvaju dijelova od istoga metala ili metala i nemetala [2, 5].

### 2.2.2.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija (slika 5) je rijedak oblik korozije pri kojoj je napadnut jedan element metalne legure, te nastaje promijenjena struktura. Najčešći oblik selektivne korozije je decinkacija, kada je cink izvučen iz mjedenih legura ili bilo koje druge legure koja sadrži značajan sadržaj cinka. Kod tako novonastalih struktura nije došlo do značajne promjene dimenzija ali je legura oslabljena, porozna i krhka. Selektivna korozija je opasan oblik korozije jer pretvara čvrst i duktilan metal u slab i krhak te podložan lomu. Kako nema velikih promjena u dimenzijama, selektivna korozija može proći neopaženo te izazvati iznenadnu havariju [2, 5].

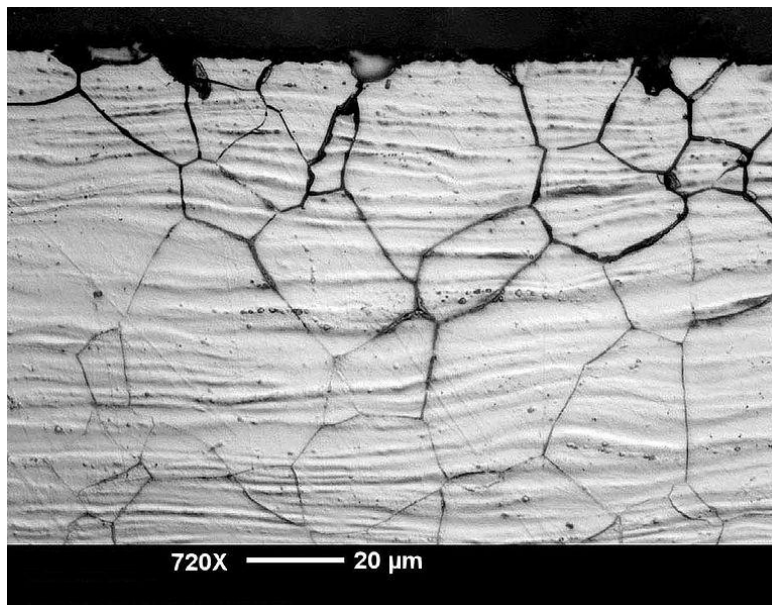


**Slika 5. Prikaz selektivne korozije na zavarenom spoju od Cr-Ni čelika u području pripoja s previsokim udjelom delta ferita [10]**



#### 2.2.2.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija razara materijal na granicama zrna šireći se na taj način u dubinu (slika 6). Ta vrsta korozije uglavnom se pojavljuje na legurama. Interkristalna korozija je najopasniji oblik korozije jer može dugo ostati neprimjećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Konačna je posljedica interkristalne korozije lom ili čak raspad materijala u zrna [2, 5].

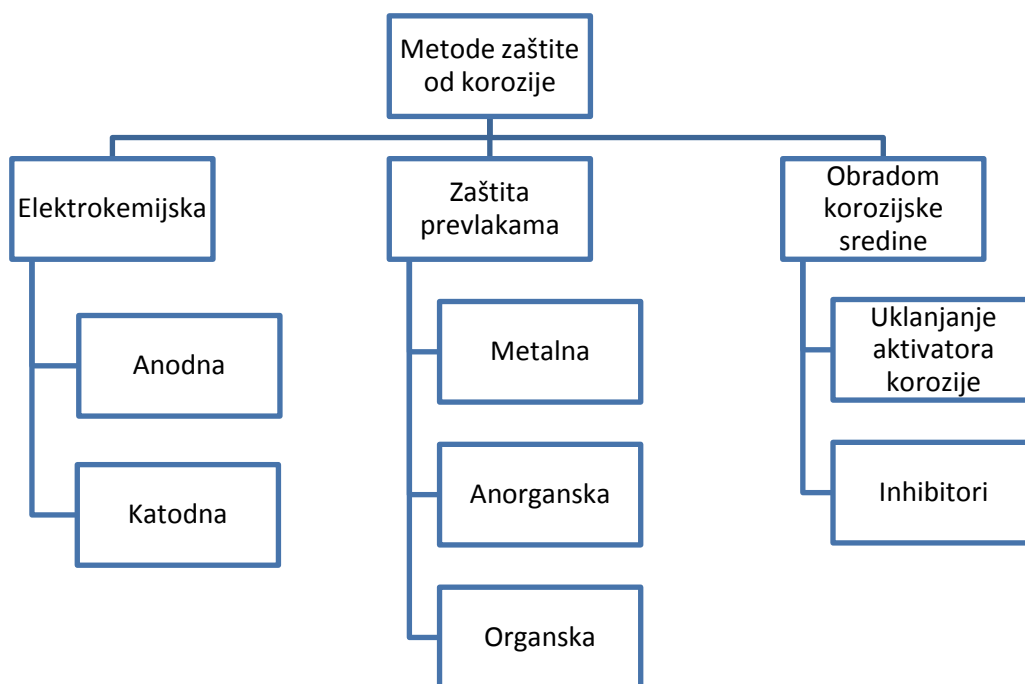


**Slika 6. Interkristalna korozija [11]**

### 2.3. Metode zaštite od korozije

Pravovremena i kvalitetna zaštita od korozije omogućuje dulje korištenje materijala i raznih konstrukcija. Istraživanja su pokazala da se četvrtina šteta od korozije može spriječiti primjenom suvremenih tehnologija zaštite. Metode zaštite od korozije temelje se na teoriji korozijskih procesa. Izmjenama karakteristika konstrukcijskog materijala i karakteristika okoline utječe se na usporavanje ili zaustavljanje korozijskih procesa.

U tehnici se metode zaštite od korozije obično ne klasificiraju prema primijenjenom teorijskom principu, nego prema načinu provođenja (tablica 1.). Prema takvoj klasifikaciji borba protiv korozije metala može se provesti [1, 2, 5]:



Slika 7. Shematski prikaz metoda zaštite od korozije [2]

### **2.3.1. Elektrokemijske metode zaštite**

Elektrokemijska zaštita počela se primjenjivati davne 1824. Godine kada je Sir Humphry Davy upotrijebio cink kao zaštitu bakrenih oklopa na drvenim trupovima ratnih brodova u morskoj vodi. Danas se ona upotrebljava za zaštitu metalnih konstrukcija koje nisu lako dostupne da bi se održavale premazima. Neke od tih konstrukcija su: cjevovodi, kabeli, lučka postrojenja, brodovi, rezervoari, izmjenjivači topline, kondenzatori i različiti uređaji u kemijskoj industriji i rudarstvu. Elektrokemijsku zaštitu razlikujemo prema načinu polarizacije, može biti katodna i anodna [1].

#### **2.3.1.1. Anodna zaštita**

Anodna zaštita temelji se na anodnoj polarizaciji metala koji se mogu pasivirati. Moguće ju je provesti na dva načina, pomoću vanjskog izvora struje i protektorima.

Kod anodne zaštite vanjskim izvorom struje nastoji se odrediti područje potencijala u kojem je metal u pasivnom stanju, gdje su struje otapanja metala jako male. Vanjski izvor struje ima zadatak održati taj potencijal cijelo vrijeme kako bi metal ostao u pasivnom području. Da bi se izbjeglo nepoželjno pomicanje potencijala koristi se potenciostat, uređaj koji održava zadani potencijal [1].

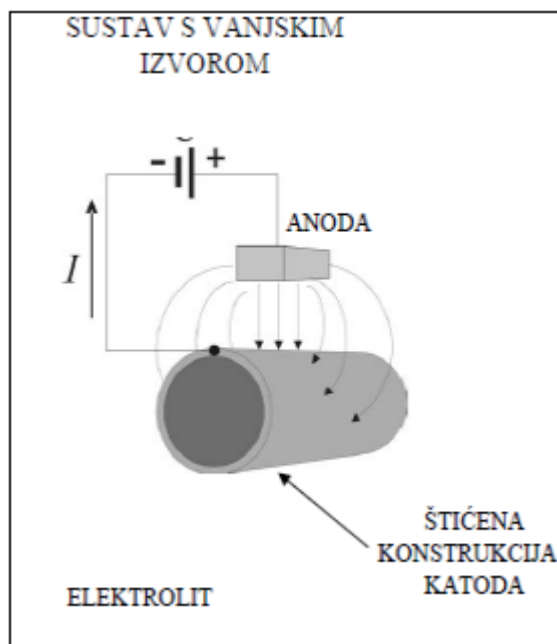
Anodna zaštita protektorom koristi protektor koji je pozitivnijeg korozijskog potencijala od metala kojeg štitimo. Takav protektor se naziva katodni protektor. No za anodnu zaštitu trebamo pomaknuti korozijski potencijal metala u područje pasivnog stanja. Za to najprije u laboratoriju trebamo odrediti gustoću struje pasiviranja i područje pasiviranja na temelju uvjeta u korozijskoj okolini [1].

#### **2.3.1.2. Katodna zaštita**

Metoda katodne zaštite jedna je od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Princip djelovanja temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala, što znači pomak elektrokemijskog potencijala metala u negativnom smjeru. Najčešće se u praksi upotrebljavaju dvije metode [1]:

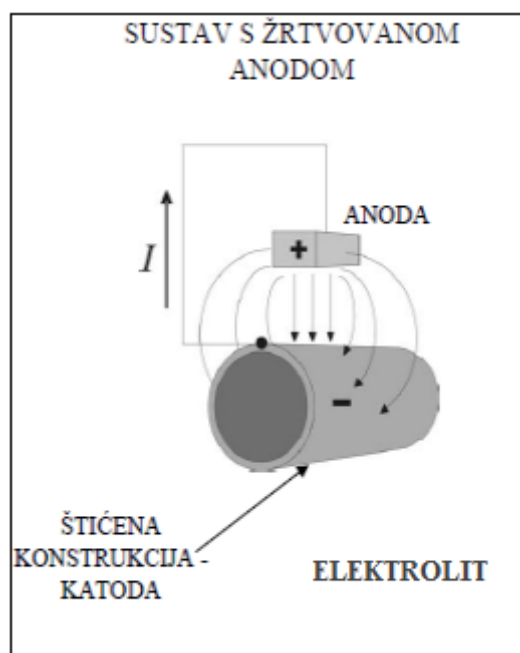
- djelovanjem vanjskog izvora istosmjerne struje,
- žrtvovanom elektrodom(protektorom)

Katodnom zaštitom uz vanjski izvor struje zaštićuju se metalne konstrukcije u tlu, morskoj vodi i drugim elektrolitima. Oprema koja se koristi sastoji se od izvora istosmjerne struje, anodnog uzemljenja i kablova. Struja prolazi od pozitivnog pola izvora DC struje kabelima do anodnog uzemljenja i zatim ulazi u elektrolit. Iz elektrolita ulazi u konstrukcijski metal na mjestu oštećenja izolacije, prolazi kroz metal do točke drenaže te se vraća do negativnog pola izvora struje (slika 7) [1].



**Slika 7. Katodna zaštita s vanjskim izvorom struje [12]**

Kod katodne zaštite žrtvovanom anodom nema vanjskog izvora struje nego sam sustav predstavlja izvor struje (slika 8). Materijal kojeg štitimo predstavlja katodu a štitimo ga pomoću žrtvovane anode, materijalom koji ima negativniji potencijal. Kod toga su elektrode kratko spojene a elektrolit je medij u kojem se nalaze. Zbog razlike potencijala između dva metala protječe struja što pozitivniji metal polarizira katodno a negativniji anodno. Najvažniji parametri za dobru zaštitu temelje se na razlici potencijala između katode i anode, to o otporu elektrolita. Poželjno je da kod odabira protektora odabere metal sa što negativnijim potencijalom. Kod elektrolita težimo što manjem otporu pa dodajemo sol kako bi povećali vodljivost. Ova metoda jedna je od najstarijih i najjednostavnijih metoda za zaštitu metala a koristi se tamo gdje nam nije moguće dovesti vanjski izvor struje [1].



Slika 8. Katodna zaštita s žrtvovanom anodom [12]

### 2.3.2. *Zaštita metala prevlakama*

Zaštita metala prevlakama je danas najrašireniji oblik zaštite metala od korozije. Prevlačenje metala predstavlja dugotrajnu zaštitu bilo da se radi o atmosferskim utjecajima, ili o utjecajima najagresivnijih kemijskih spojeva. Glavna funkcija prevlaka je da izolira osnovni materijal koji je korozivan, od medija koji ga okružuje i koji dovodi do korozije, zbog njegovog kemijskog djelovanja s osnovnim materijalom. Prevlaka zato mora biti postojana na svim dijelovima materijala koji se štiti. Pojava bilo kakve nesavršenosti ili neprekrivanja podloge dovodi do razvoja korozije na tom mjestu. Kvaliteta presvlake ovisi o mnogo faktora. Neki od najbitnijih faktora su pripremljenost površine, kvaliteta prevlake, debljina prevlake, tvrdoća na mehanička oštećenja, kemijska postojanost. Prevlake se mogu koristiti ne samo kao korozijske zaštita nego i kao površine koje pridonose većoj kvaliteti proizvoda kao na primjer, bolja frikcijska svojstva, bolja lemljivost, poboljšavanje određenih električnih svojstava itd [1].

Prevlake mogu biti grubo podijeljene u tri glavne skupine [1]:

- metalne prevlake,
- anorganske prevlake,
- organske prevlake.

### 2.3.2.1. Metalne prevlake

Metalne prevlake mogu imati galvansko djelovanje (u nekim literaturama se navode kao anodne prevlake, npr. cinkove, manganske, kadmijeve i aluminijske prevlake) ili metal s kojim se prevlači može imati bolja antikorozivna svojstva tako da služi za odvajanje osnovnog materijala od okoline (u nekim literaturama se nazivaju katodne prevlake, npr. prevlake nikla, kroma i olova) [1].

Prevlake metalom koji ima galvansko djelovanje su danas u širokoj upotrebi. Kadmijeve prevlake se danas izbjegavaju zbog svoje toksičnosti. Prevlake s anodnim djelovanjem imaju zadatak ne samo zaštititi osnovni materijal izoliranjem okolnog medija, već i elektrokemijski zaštititi osnovni materijal. Elektrokemijska zaštita je moguća zbog toga što metal kojim se prevlači osnovni materijal ima negativniji elektrodni potencijal od osnovnog materijala (najčešće čelik) [1].

Metalne prevlake najčešće se nanose jednom od sljedećih tehnika [1]:

- vruće uranjanje (slika 9)
- štrcanje
- difuzija
- navarivanje
- vakuumaska depozicija
- ionska izmjena
- oblaganje ili platiranje



**Slika 9. Primjer pocinčavanja ograde vrućim uranjanjem [13]**

### 2.3.2.2. Anorganske prevlake

Anorganske nemetalne prevlake nanose se kemijskim ili mehaničkim postupkom sa ili bez prisustva električne struje. Tretiranje površine, kod kemijskih nemetalnih prevlaka, mijenja površinski sloj metala u sloj jednog ili više oksida. Taj novonastali sloj oksida ima bolja antikorozivna svojstva. Nerijetko taj sloj predstavlja dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka. Anorganske prevlake dobivene mehaničkim putem slabije prijanjaju za podlogu. Mehaničke anorganske prevlake se dobivaju emajliranjem ili nanošenjem sloja betona [1].

### 2.3.2.3. Organske prevlake

Danas najraširenija metoda zaštite od korozije je nanošenje organskih prevlaka na površinu metala. Organskim prevlakama se smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premaznih sredstava, uobičajenim premazivanjem, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom [2]. Slikom 10 prikazana je provjera debljine zaštitnog sloja na cjevovodu.



**Slika 10. Primjer provjere debljine zaštitnog sloja na cjevovodu [14]**

### 2.3.3. *Zaštita oblikovanjem i konstrukcijskim mjerama*

Pokretanje mnogih korozijskih procesa moguće je ukloniti ili barem usporiti pravilnim oblikovanjem čeličnih konstrukcija, raznim projektnim rješenjima i tehnologijom izrade. Ovim mjerama može se znatno utjecati prvenstveno na koroziju u procjepu, galvansku koroziju, erozijsku i napetosnu koroziju.

Kod konstruiranja je preporučljivo pridržavati se sljedećih smjernica [15]:

- Zavareni spojevi, ako u dobro izvedeni, imaju prvenstvo pred vijčanim spojevima ili zakovičnim kod kojih je česta pojava korozije u procjepu.
- Konstrukciju treba oblikovati tako da se na njoj ne zadržava voda, odnosno treba osigurati otjecanje vode.
- Kod konstrukcije treba birati materijale koji su korozijski što otporniji u predviđenim uvjetima. Materijali za brtvila, pakiranje, toplinsku, električnu i zvučnu izolaciju ne smiju sadržavati agresivne sastojke i ne smiju apsorbirati vodu.
- Rezervoari, spremnici i dr. trebaju se tako konstruirati da se lako prazne i čiste.
- projektnim rješenjima osigurati jednostavno, učinkovito i jeftino održavanje.
- Osigurati da se komponente u sustavu kod kojih se očekuje brža korozija daju lako i jednostavno zamijeniti.
- Izbjegavati mehanička naprezanja zbog smanjenja opasnosti od napetosne korozije.
- Izbjegavati oštre zavoje u cjevovodnim sustavima radi smanjenja opasnosti od erozijske korozije.
- Izbjegavati dodir različitih metala udaljenih u galvanskom nizu radi sprečavanja galvanske korozije.
- Izbjegavati lokalna intenzivna zagrijavanja jer se korozija jako ubrzava porastom temperature
- Izbjegavati kontakt s agresivnim česticama kad god je to moguće
- Izbjegavati svaku heterogenost (lokalna naprezanja, temperaturne razlike, mjesta gdje se skuplja vlaga i sl.)

Sve navedene konstrukcijske mjere treba koristiti što je moguće više u cilju usporavanja korozijskih procesa i produžavanja vijeka trajanja konstrukcija, te postizanje projektirane korozijske postojanosti [15].



## 2.4. Zaštita metala obradom korozivne sredine-inhibitori

Obradom korozivne sredine može se smanjiti brzina korozije strojarskih konstrukcija u otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju. Ove metode primjenjuju se najviše za zaštitu izmjenjivača topline, parnih kotlova, kondenzatora, kada za dekapiranje, te raznih cisterni namijenjenih za transport raznih agresivnih otopina.

Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure može se provesti na dva načina[1]:

- uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i
- uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu.

### 2.4.1. Primjena inhibitora

Prema definiciji, inhibitori korozije su tvari anorganskog ili organskog porijekla koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu uvelike doprinijeti smanjenju intenziteta širenja korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti.

Upotreba inhibitora za smanjenje brzine širenja korozije je vrlo raznolika. U procesnoj i naftnoj industriji, upotreba inhibitora korozije se smatra prvom linijom obrane od korozije. Mnoge znanstvene studije se bave primjenom inhibitora u zaštiti materijala od korozije. No najviše znanja o inhibitorima i njihovom djelovanju se dobilo primjenom metode pokušaja i pogrešaka u laboratorijima i na terenu [2].

Većinom se primjenjuju u vodenim i djelomično vodenim sustavima (prirodnim vodama, vodovodima, industrijskim rashladnim vodama i dr., u približno neutralnom pH području ( $\text{pH} = 5-7$ ), zatim u otopinama kiselina za dekapiranje, primarnoj i sekundarnoj preradi nafte i procesima rafiniranja i pri zaštiti od atmosferske korozije [16].

Prednosti u primjeni kojima se ističu kod korištenja su [5, 15]:

- dugotrajna zaštita od korozije i u ekstremnim uvjetima (velika vlažnost, visoke temperature (moguće i do  $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), slana atmosfera, agresivna atmosfera ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , klor),
- u većini slučajeva nije potrebno uklanjanje sredstava s površine prije sklapanja, instalacije ili primjene,
- nije potrebna posebna ili dugotrajna priprema površina prije primjene zaštitnog sredstva,

- djeluju i na nepristupačnim mjestima koja su središta pojave jake korozije,
- djelotvorni su u sprečavanju galvanske korozije,
- djelotvorni su u sprečavanju piting korozije.

#### **2.4.2. Odabir inhibitora**

Značajan zadatak kod zaštite od korozije je pravilan izbor inhibitora, ako znamo da pojedini inhibitor zaustavlja koroziju samo za određeni sustav medij/metal. Prilikom odabira inhibitora treba voditi računa o metalu koji se štiti, o okolini u kojoj se taj metal nalazi, o uvjetima u kojim se metal nalazi (temperatura, tlak, protok, itd.), djelotvornosti, raspoloživosti, toksičnosti i ekonomičnosti inhibitora [17].

U stručnoj literaturi se nalazi veliki broj kemijskih spojeva koji imaju inhibitorska svojstva dok su u praktičnom dijelu upotrebljava tek manja količina inhibitora [1].

Iako se teoretskim metodama može odrediti odgovarajući inhibitor ili smjesa inhibitora eksperimentalni testovi su neophodni. Eksperimenti se trebaju izvoditi tako da se simuliraju svi uvjeti koji se mogu pojaviti prilikom primjene. Eksperimenti koji se provode moraju simulirati najteže uvjete eksploatacije, tako se naprimjer pri simuliranju moraju uzeti u obzir vruća mjesta na izmjenjivačima topline ili povišenja, na stijenkama tankova ili cjevovoda, uzrokovana zavarima. Pri projektiranju sustava inhibitorske zaštite moraju se predvidjeti načini kontrole, vremenski intervali provjera, zatim načini testiranja i potrebna oprema.

#### **2.4.3. Koncentracija inhibitora**

Točno određivanje optimalne koncentracije inhibitora vrlo je značajno jer svaka koncentracija nije djelotvorna. Prevelika ili premala koncentracija inhibitora, često može djelovati aktivirajuće na koroziju metala i postići suprotan učinak od željenog.

Da bi bio djelotvoran, inhibitor mora biti ne samo sposoban inhibirati koroziju nego i biti prisutan u odgovarajućoj količini na površini metala [1]. Neki inhibitori, prisutni u nedovoljnoj koncentraciji, samo mijenjaju raspodjelu, ali ne i intenzitet korozije. Stoga je značajno za svaki pojedinačni sustav odrediti koncentraciju inhibitora koja sigurno štiti od

korozije. S druge strane, zbog ekoloških i ekonomskih razloga treba izbjegavati suvišnu potrošnju inhibitora.

#### **2.4.4. Nedostatci inhibitora**

Inhibitori korozije djelotvorno štite metal od korozije, međutim nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora korozije je njihova toksičnost. Iako su djelotvorni u malim koncentracijama, njihova široka primjena u industrijskim procesima nameće potrebu zamjene toksičnih inhibitora novim, ekološko prihvatljivijim inhibitorima korozije metala. Ekološka prihvatljivost znači da nisu toksični za ljude, kao ni za organizme s kojima će biti u doticaju, te da su biorazgradivi. U nedavnoj prošlosti korišteni su vrlo djelotvorni inhibitori korozije (kao što su šestovalentni krom, arsenovi oksidi, nitriti) za koje je u međuvremenu dokazano da su toksični, zbog čega su zabranjeni za upotrebu. Stoga se danas intenzivno traga za novim inhibitorima velike djelotvornosti koji bi bili ekološki prihvatljivi [16].

#### **2.4.5. Klasifikacija inhibitora**

Nekoliko je različitih metoda klasifikacije inhibitora, jer još uvijek nema generalne suglasnosti u svezi svrstavanja inhibitora u pojedine grupe. Neke od glavnih klasifikacija su prema sastavu i svojstvima, prema sigurnosti i prema mehanizmu djelovanja, koja je danas i najčešća [1, 2, 19].

Prema sastavu i svojstvima inhibitori se mogu svrstati u više kategorija [1, 2, 19]:

- anorganske i organske inhibitore
- alkalni i neutralni inhibitori
- hlapivi i nehlapivi
- oksidirajući i neoksidirajući.

Prema sigurnosti inhibitori mogu biti “sigurni” i “opasni”. Ova klasifikacija se odnosi na vrstu korozije koja će nastupiti kada je koncentracija inhibitora ispod minimalne ili kritične vrijednosti. Ako je prisutan u nedovoljnoj koncentraciji “sigurni” će inhibitor omogućiti nastavak samo jednolikog tipa korozije s brzinom ne većom nego što je ona u neinhibiranom sistemu, dok “opasni” inhibitor omogućava pojačanu koroziju, redovito mjestimičnu koroziju i u mnogim slučajevima čini situaciju gorom nego što je u odsutnosti inhibitora [1, 2, 19].

Uzimajući u obzir elektrokemijsku prirodu procesa korozije, sastavljenog od najmanje dvije parcijalne elektrokemijske reakcije, inhibitori se mogu klasificirati prema mehanizmu djelovanja [1, 2, 19]:

- anodni (koče anodnu reakciju),
- katodni (koče katodnu reakciju),
- mješoviti (koče oba procesa).

#### 2.4.5.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Stvoreni filmovi su toliko tanki da se ne vide okom. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama.

Kod anodnih inhibitora treba naročito voditi računa o njihovoj koncentraciji, jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao "opasni" inhibitori [1, 19].

Osim intenziteta korozije u sustavu u koji je dodan anodni inhibitor u nedovoljnoj koncentraciji mijenja se i raspodjela korozije. Opća korozija prelazi u lokalnu koroziju (pitting). Međutim, to nije svojstvo svih anodnih inhibitora. Na primjer natrijev benzoat je anodni inhibitor sposoban da djelomično inhibira koroziju, a da pri tome raspodjela korozije ostane efektivno nepromijenjena, dakle, ne postaje "opasan" ukoliko je prisutan u premaloj koncentraciji [1, 19].

Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu ili zbog smanjenja anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova.

Sastav korozivne sredine također utječe na djelotvornost anodnog inhibitora. Prisutnost halogenih iona (klorida) i vodikovih iona otežava prijelaz metala u pasivno stanje. Povećanjem agresivnosti sredine povećava se gustoća struje pasiviranja, pa je potrebna veća koncentracija anodnog inhibitora, a u nekim slučajevima nije moguće prevesti metal u pasivno stanje [1, 19].

#### 2.4.5.2. Katodni inhibitori

Katodni inhibitori smanjuju brzinu korozije metala na dva načina: usporenju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjenju površine katodnih dijelova metala.

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. U primjeni ove metode zaštite od korozije postoji opasnost da adsorbirani vodikov atom, koji je spriječen da se oslobodi kao plin, može difundirati u metalnu rešetku što povećava osjetljivost na pucanje (po granicama kristalita) i uzrokuje tzv. vodikovu bolest ili vodikovu krhkost [1, 19, 20].

Katodni inhibitori uglavnom stvaraju gelu slične vidljive filmove koji slabije prijanjaju i kompaktniji su od filmova anodnih inhibitora. U usporedbi s anodnim inhibitorima, katodni inhibitori ekvivalentnih koncentracija su znatno manje djelotvorni. Katodni inhibitori se općenito smatraju “sigurnim” jer ne uzrokuju mjestimičnu koroziju [1, 19, 20].

Najvažniji katodni inhibitori su spojevi sa arsenom, bizmutom, antimonom, te kao taložni, silikati i polifosfati.

#### 2.4.5.3. Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori, koji imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno čine organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Adsorpcija ovisi o strukturi inhibitora, naboju metalne površine i vrsti elektrolita []. Mogu se adsorbirati na dva načina: fizikalnom adsorpcijom i kemisorpcijom. Najvažniji su mješoviti inhibitori amini, amidi, sumporni spojevi i fosforni spojevi. Najveći stupnjevi inhibicije postižu se sumpornim i fosfornim spojevima, ali su oni otrovniji od ostalih, pa ih se treba koristiti sa povećanim oprezom [1, 19, 20].

Djelotvornost ovih inhibitora ovisi o [1]:

- vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani,
- sastavu i strukturi organskog spoja,
- gustoći elektronskog naboja molekule,
- prirodi njegovih funkcionalnih grupa,
- veličini adsorbirane molekule

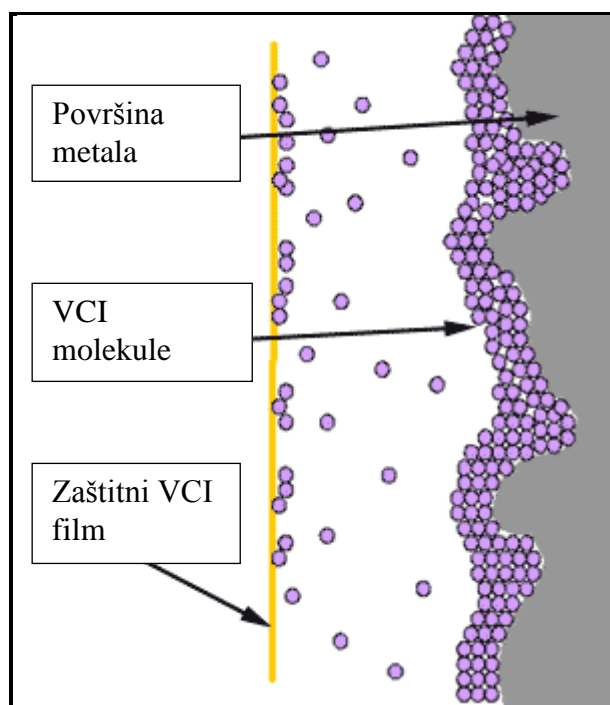
#### 2.4.5.4. Hlapljivi inhibitori

Hlapljivi inhibitori korozije često se nazivaju i inhibitori u parnoj fazi ili VCI (engl. volatile corrosion inhibitors) ili VPI (engl. Vapour phase inhibitors). To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom učinile okolni zrak ili neki drugi plin nekorozivnim. Ti tlakovi se kreću u rasponu od 0,1 do 100 Pa, što omogućuje apsorpciju inhibitora u vlažnom kondenzatu ili adsorbatu na metalu tako da zrak unutar omota ne treba sušiti. Hlapljivi inhibitori služe za zaštitu od korozije u različitim kondenzatima zato što isparavaju zajedno s tekućinama. Na taj se način štite kondenzatori parnih kotlova, destilacijskih i rashladnih uređaja. Općenito možemo reći da se hlapljivi inhibitori primjenjuju u zatvorenim prostorima, te za vrijeme skladištenja i transporta robe. Hlapljivi inhibitori pomoću difuzije prolaze kroz plinsku fazu i apsorbiraju se na metalnu površinu u gustoći od nekoliko monoslojeva i na taj način stvaraju zaštitu od korozije (slika 11). Najčešće hlapljivi inhibitori formiraju hidrofoban zaštitni sloj na metalu [21].

Hlapljivi inhibitori nastaju reakcijom amina ( $\text{NH}_2^-$ ) i nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ). Kao rezultat te reakcije najčešće se dobivaju aminokarboksilati koji su najviše upotrebljavani hlapivi inhibitori. Pri korištenju ove metode mora se obratiti pozornost na pritisak pare koju daje sami inhibitor. Inhibitori sa višim tlakovima para se koriste za materijale koji nisu otporni na koroziju, dok se niži tlakovi para koriste za materijale koji pokazuju otpornost prema koroziji. Viši tlakovi para ujedno znače da će se inhibitor brže ispariti tj. potrošiti, te je potrebna češća izmjena [21].

##### Svojstva VCI:

- Visoka otpornost adsorbiranoga zaštitnog sloja na koroziju.
- Dobra otpornost na temperature do 300 °C



Slika 11. Mehanizam djelovanja hlapljivog inhibitora [22]

Rabe se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće spužvasti poliplasti) (slika 12).



Slika 12. VCI inhibitor [23]

#### 2.4.5.5. Taložni inhibitori

Taložni inhibitori su tvari koje formiraju zaštitne filmove na površini metala. Glavna razlika od organskih inhibitora je da se zaštitni film stvara izlučivanjem tvari iz medija ili metala na površini metala, te se tako zaustavlja korozija. Stvoreni film koči i anodnu i katodnu reakciju. Tako na primjer tvrda voda je mnogo manje opasna u pogledu korozije nego meka voda. To je tako zbog izlučivanja kalcija i magnezija na površini metala. Naložene molekule kalcija i magnezija predstavljaju zaštitni film koji koči napredovanje korozije [2, 18].

Najzastupljeniji inhibitori ove vrste su silikati i fosfati. Tako npr. natrij silikat se vrlo često koristi u kućnim omekšivačima vode da bi se spriječila pojava takozvane "hrđave" vode. U sistemima u kojima je prisutna vruća aerirana voda natrij silikat zaštitno djeluje na čelik, bakar i broncu. No zaštita nije uvijek pouzdana i uvelike ovisi o pH vrijednosti i stupnju zasićenosti vode koji ovisi o svojstvima vode i temperaturi. Fosfati zahtijevaju prisutnost kisika kako bi djelovali inhibirajuće. Iako fosfati i silikati ne daju stupanj zaštite kao kromati i nitriti, oni nalaze svoju primjenu u sustavima gdje se zahtjeva da medij kojem se dodaje inhibitor ne bude otrovan, npr. prehrambena industrija [2, 18].

#### 2.4.5.6. Sinergistički efekt inhibitora

Sinergistički efekt se najčešće javlja prilikom kombinacije anodnih i katodnih inhibitora.

Današnji inhibitori korozije se rijetko upotrebljavaju zasebno. Najčešće se koriste smjese tri ili više inhibirajućih tvari u jednom sustavu zaštite. Razlog tome je što jedno inhibirajuće sredstvo štiti samo određeni metal, pa zaštita više metala zahtjeva više vrsta inhibitora, nadalje primjena više inhibitora pospješuje antikorozijsko djelovanje tako da se za isti stupanj zaštite mogu koristiti manje koncentracije inhibitorskih sredstava[1, 2, 19].



## 2.5. SHIP kao privremena zaštita od korozije

Konstruktivski materijali tijekom upotrebe podložni su štetnim promjenama koje smanjuju njihovu uporabnu vrijednost. Najviše im šteti korozija koja razara materijal pretvarajući ga u drugu tvar. Problem korozije javlja se već od samog trenutka njegovog dobivanja pa sve do kraja radnog vijeka. Taj problem nastoji se spriječiti postupcima zaštite materijala. Jedna od metoda zaštite je primjena inhibitora koji se rabe za kočenje korozije [2].

Strojna obrada danas treba zadovoljiti osim kvalitete obrade i niz drugih uvjeta. Danas se sve više u takvoj proizvodnji upotrebljavaju sredstva hlađenja, ispiranja i podmazivanja (SHIP) koja učinkovito, osim hlađenja i podmazivanja, pružaju dobru biorazgradivost i antikorozivnu zaštitu. Antikorozivna zaštita mora se provoditi u tijeku obrade i nakon obrade kada dijelovi ili prelaze na sljedeće operacije, ili čekaju montažu u sklopove. Primjena SHIP-a s inhibitorima korozije eliminira potrebu za dodatnom privremenom antikorozivnom zaštitom ili konzervacijom.

### 2.5.1. SHIP – sredstvo hlađenja, ispiranja i podmazivanja

Glavni zadatak u poboljšavanju obrade odvajanjem čestica je povećati proizvodnost svake operacije, te povećati točnost i kvalitetu površine. Postizanje navedenih zahtjeva nije moguće bez upotrebe sredstva za hlađenje, ispiranje i podmazivanje (slika 13).

U zavisnosti od sastava, svojstava i načina izrade sredstava za hlađenje i podmazivanje kod svih operacija obrade metala odvajanjem čestica imaju sljedeće tehnološke funkcije:

1. podmazivanje površine alata na kojima se razvija trenje, olakšavanje procesa deformacije odrezanog sloja, poboljšavanje kvalitete obrađene površine,
2. hlađenje alata i obradka odvođenjem dijela topline nastale od deformacije i trenja,
3. evakuacija odvojene čestice, metalne prašine i drugih tvari iz zone obrade,
4. smanjenje djelovanja sila rezanja,
5. osiguravanje kemijske zaštite obradka i alata u toku i nakon obrade.

Svi tehnološki zadaci tekućine za obradu imaju jedan glavni cilj, a to je povećati proizvodnost i smanjiti troškove. Kemijska zaštita obradaka nije glavna zaštita od korozije gotovog proizvoda, već je namijenjena zaštititi komada u proizvodnji, na skladištu rezervnih dijelova, zatim pri transportu, sve do ugradnje obradaka u neke veće sklopove u kojima su mjere zaštite od korozije provedene na neki drugi način. Ovaj oblik zaštite nazivamo i međufazna zaštita.

SHIP koji se danas upotrebljava sadrži inhibitore korozije koji smanjuju korozijsko djelovanje agresivnih komponenti u mediju.

Djelovanje inhibitora najviše ovisi o koncentraciji ali i o mnogim drugim čimbenicima kao što su vrsta metala, sastav i koncentracija elektrolita, njegova pH vrijednost i temperatura te i o vrsti inhibitora. Danas se često koristi primjena inhibitorskih smjesa dva i više inhibitora koji često djeluju sinergijski čime se povećava stupanj inhibicije i što omogućava primjenu SHIP-a za široki asortiman materijala [2].



**Slika 13. Primjena SHIP-a u procesu obrade odvajanjem čestica [24]**

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu provedeno je ispitivanje utjecaja različitih koncentracija emulzije za strojnu obradu, koje se koriste za hlađenje i podmazivanje, na brzinu korozije nelegiranog čelika oznake EN S235 JRG2 (Č 0361). U eksperimentu je korišten koncentrat BECHEM AVANTIN 320 S njemačkog proizvođača Carl Bechem a ispitivanja su se provodila na sobnoj temperaturi ( $22 \pm 2$ ) °C.

#### 3.1. Priprema elektrolita i uzoraka za ispitivanje

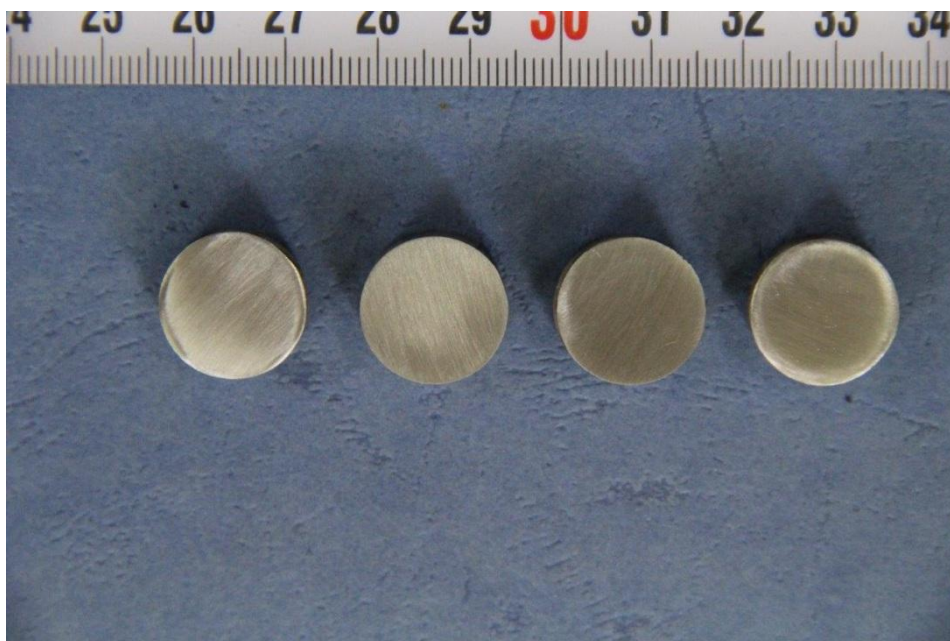
Elektrokemijska korozijska ispitivanja provedena su na uređaju Potenciostat / Galvanostat EG &G PAR, model 273 A (slika 14) uz primjenu programa SoftCorr III u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 14. Potenciostat/Galvanostat model 273A

Elektrolit je pripremljen miješanjem 1 L vodovodne vode sa različitim postotcima koncentrata za pripremu emulzije: 2 %, 4 %, 6 % i 8 %. Korišten je koncentrat BECHEM AVANTIN 320 S koji se koristi za sve operacije obradom odvajanja čestica željeznih ljevova, niskougljičnih i nelegiranih čelika u proizvodnji pogonskih elemenata kao što su osovine, spojke i reduktori.

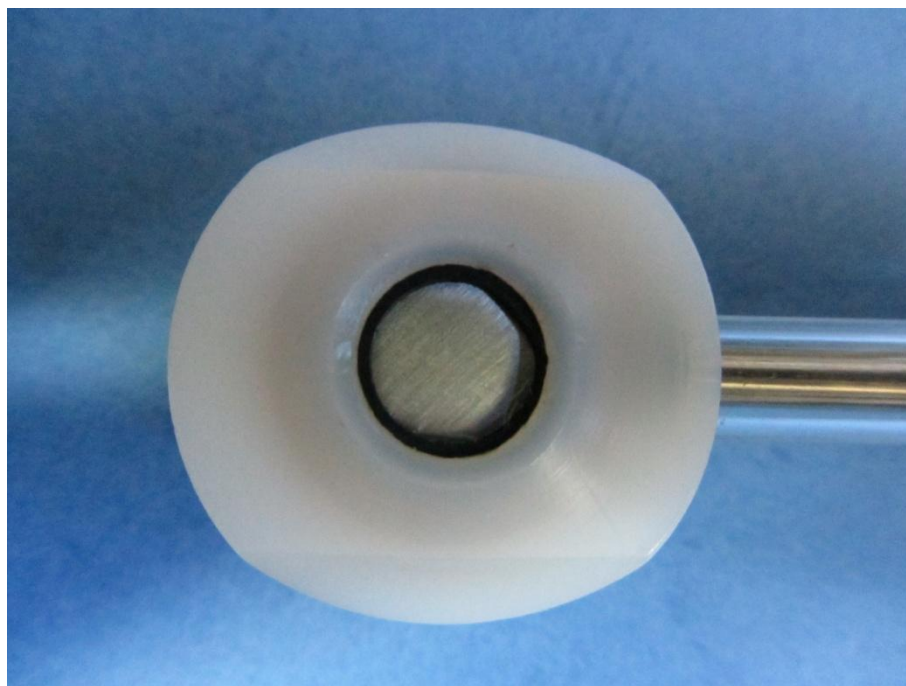
Prije elektrokemijskih ispitivanja uzorci nelegiranog čelika su brušeni pomoću brusnog papira različitih granulacija. Najprije sa granulacijom 220, nakon toga 400 te na kraju 600. Nakon toga su odmašćen sa etanolom, isprani s destiliranom vodom i osušeni (slika 15 ).



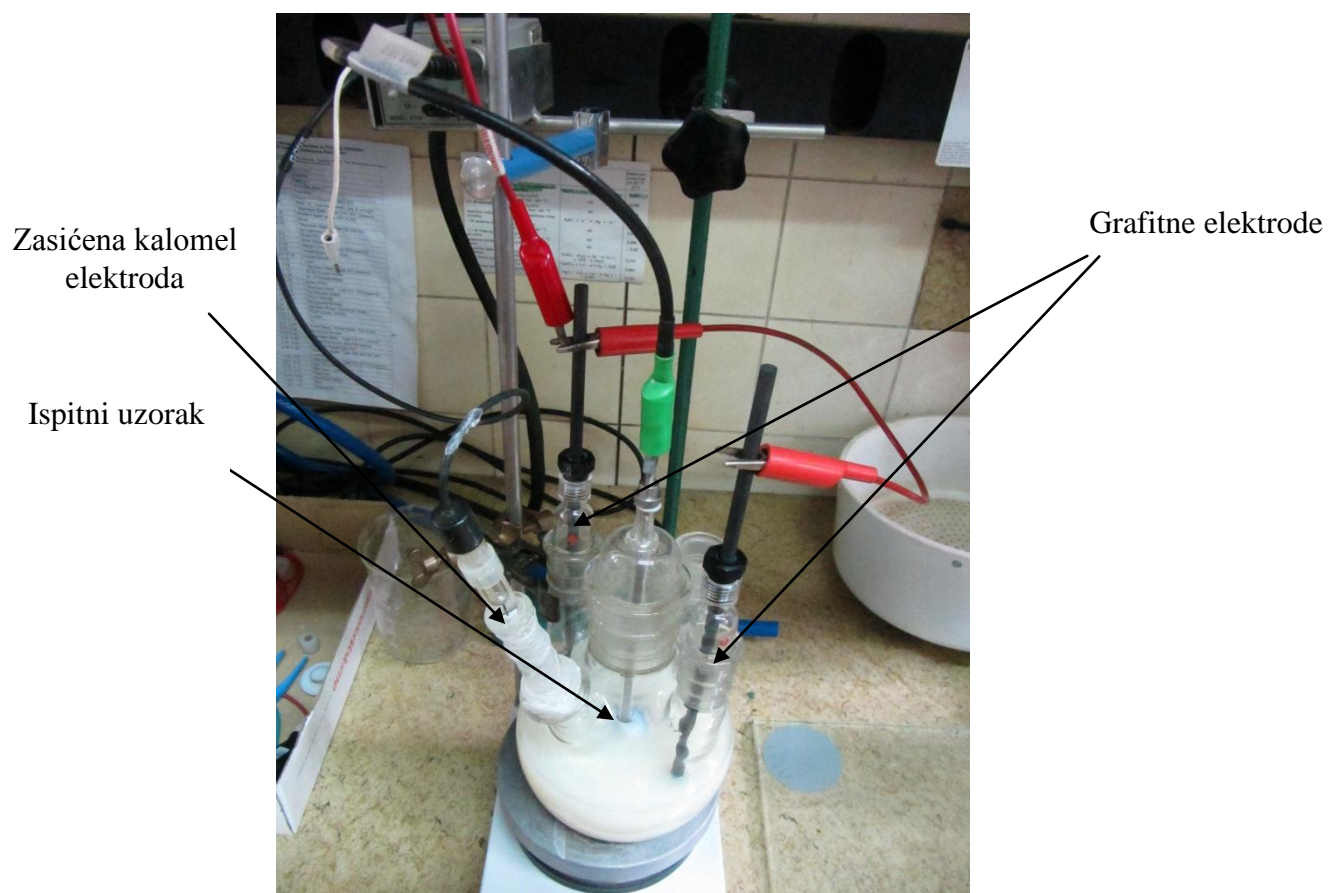
**Slika 15. Pripremljeni uzorci**

Potom je radna elektroda (slika 16) smještena u elektrokemijsku ćeliju u kojoj se nalazilo 600 mL pripremljenog istraživanog elektrolita. Kao protuelektroda korištene su dvije grafitne elektrode, a kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (SCE) potencijala + 0,242 V prema vodikovoj elektrodi. Kalomel elektroda je pomoću Luggin-ove kapilare smještena blizu radne elektrode. Elektrode su isprane u destiliranoj vodi prije umetanja u elektrokemijsku ćeliju (slika 17), a zatim su spojene na modul potenciostata.





**Slika 16. Ispitni uzorak u radnoj elektrodi**



**Slika 17. Elektrokemijska ćelija**

Pomoću programa SoftCorr III obrađeni su podaci. Prvo mjerenje je obuhvaćalo praćenje promjene korozijskog potencijala u vremenu sve do postizanja konstantne vrijednosti potencijala  $E_{kor}$ .

Nakon toga je metodom linearne polarizacije od -20 mV katodne polarizacije do +20 mV anodne polarizacije, uz brzinu polarizacije od 0,166 mV/s određena vrijednost polarizacijskog otpora ( $R_p$ ).

Nakon metode linearne polarizacije provedena je metoda Tafel-ove ekstrapolacije snimanjem polarizacijskih krivulja u području  $\pm 250$  mV od korozijskog potencijala ( $E_{kor}$ ), brzinom polarizacije 0,1666 mV/s. Primjenom Tafel-ove metode određeni su sljedeći parametri: gustoća korozijske struje ( $j_{kor}$ ), nagibi anodnog i katodnog pravca ( $\beta_a$  i  $\beta_k$ ) i brzina korozije.

Učinkovitost inhibitora ( $Z$ ) određena je pomoću formule (1).

$$Z = \frac{j_{ni} - j_{inh}}{j_{ni}} \cdot 100\% \quad (1)$$

$Z$  - učinkovitost inhibitora

$j_{ni}$  - gustoća korozijske struje u sustavu bez inhibitora

$j_{inh}$  - gustoća korozijske struje u sustavu sa inhibitorom

Nakon elektrokemijskih istraživanja na svim uzorcima nelegiranog čelika zabilježene su promjene na površini pomoću stereomikroskopa model Leica MZ6 (slika 18).



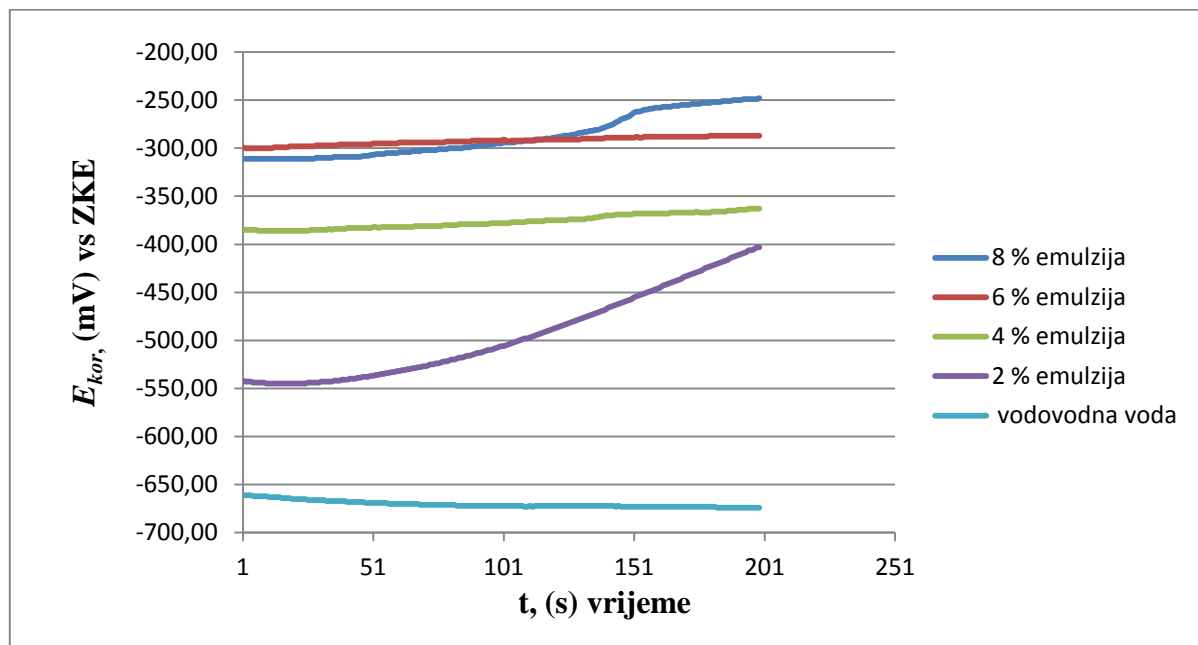
**Slika 18. Stereomikroskop model Leica MZ6**

### **3.2. Rezultati ispitivanja**

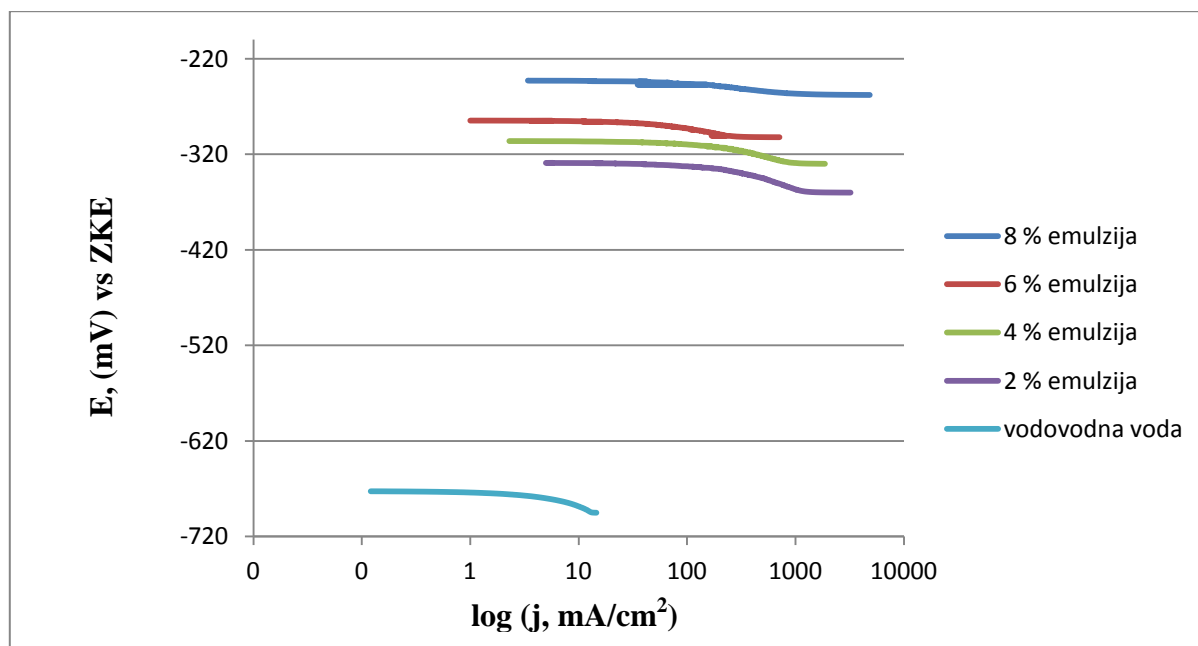
Istraživanje utjecaja različitih udjela koncentrata za pripremu emulzije na zaštitna svojstva nelegiranog čelika provedeno sa elektrolitima:

1. vodovodna voda (bez koncentrata za pripremu emulzije)
2. 2 % emulzija (vodovodna voda + 2% koncentrata)
3. 4 % emulzija (vodovodna voda + 4% koncentrata)
4. 6 % emulzija (vodovodna voda + 6% koncentrata)
5. 8 % emulzija (vodovodna voda + 8% koncentrata)

Na slikama 19,20 i 21 dan je prikaz elektrokemijskih ispitivanja te su očitani rezultati iz dijagrama u tablici 1.

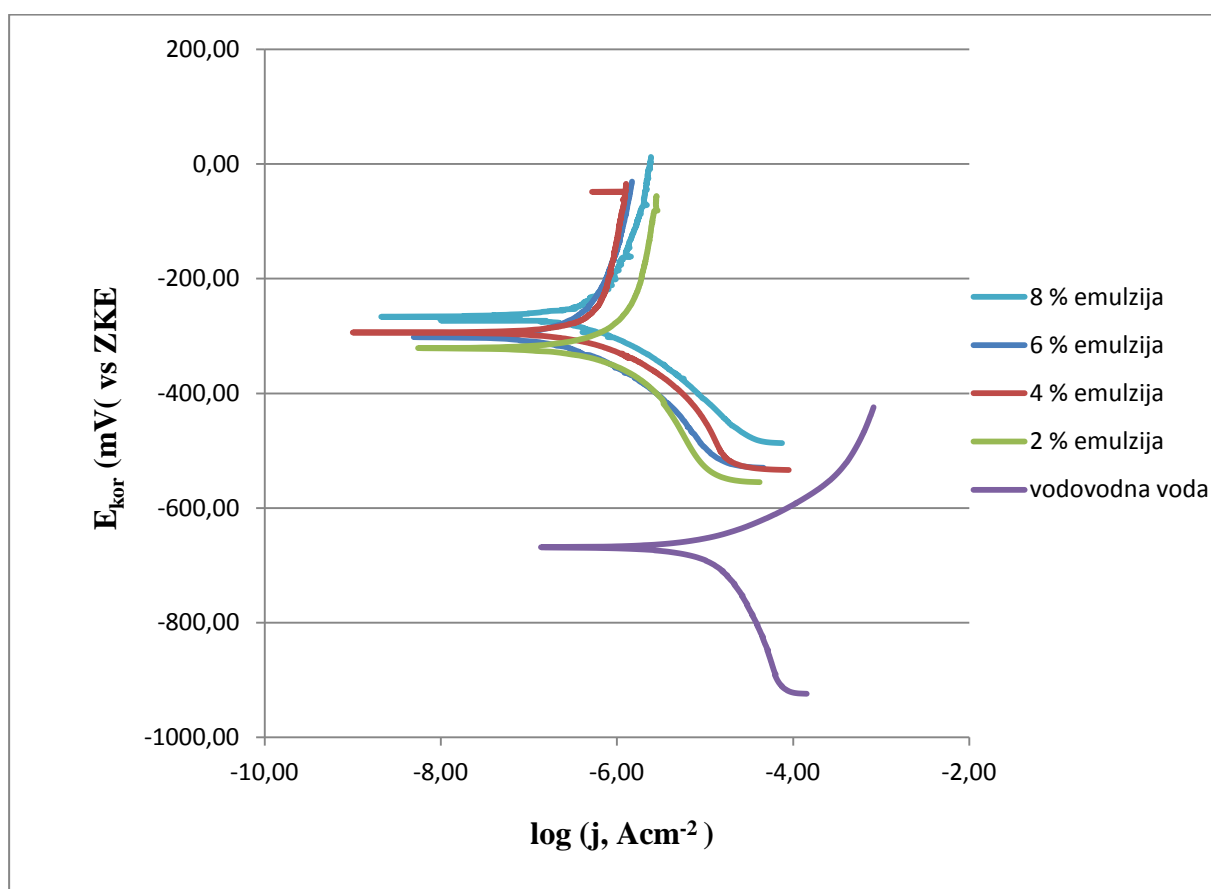


Slika 19. Ovisnost potencijala o vremenu



Slika 20. Linearna polarizacija

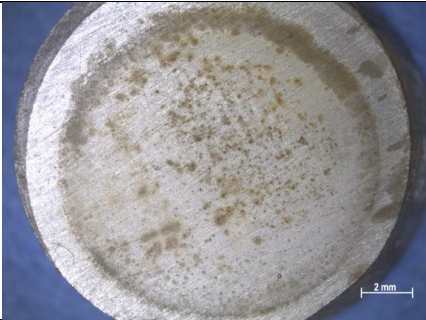

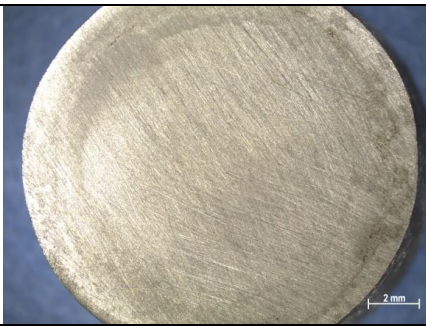
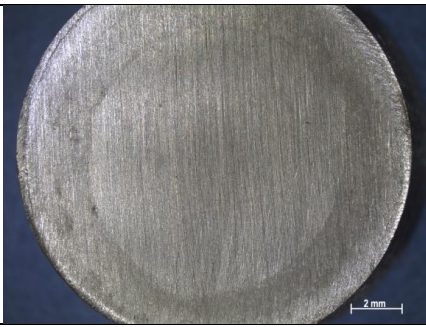
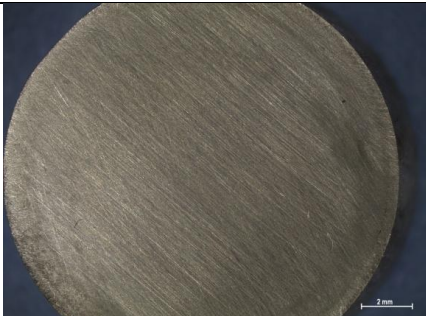




Slika 21. Tafelove krivulje polarizacije

Tablica 1. Parametri korozije nelegiranog čelika

Broj otopine	Koncentracija (%)	$E_{kor}$ (mV)	$R_p$ (kOhms)	$\beta_a$ (V/dek)	$\beta_k$ (V/dek)	$J_{kor}$ ( $\mu A$ )	$V_{kor}$ (mm/god)	Z (%)
1	0	-674	1.455	0.119	0.565	23.87	0.2775	0
2	2	-380	32.55	0.190	0.343	3.54	0.0412	85%
3	4	-364	35.01	0.426	0.172	1.49	0.0173	93.7%
4	6	-280	93.28	0.924	0.152	0.706	0.0082	97%
5	8	-248	38.18	0.723	0.140	0.992	0.011	95,8%

vodovodna voda			
emulzija 2 %			
emulzija 4 %			
emulzija 6 %			
emulzija 8 %			

**Slika 22. Stereomikroskopske snimke uzoraka nakon ispitivanja**

### 3.3. Analiza ispitivanja

Na temelju ispitivanja dobivene su Tafelove krivulje, i parametri korozije nelegiranog čelika, prikazani u tablici 1. Sve istraživane koncentracije emulzije AVANTIN 320 S imale su inhibitori utjecaj na koroziju nelegiranog čelika S235 JRG2. Također, sve koncentracije su pomicale  $E_{kor}$  vrijednost prema pozitivnoj vrijednostima. Značajna inhibicija korozije ostvarena je već pri najmanjoj istraživanoj koncentraciji te emulzije (85%).

Kao optimalna koncentracija pokazala se 6%-tna emulzija kod koje je ostvarena 97% inhibicija korozije. Povećanjem koncentracije na 8% nije došlo do daljnjeg poboljšanja inhibicije.

S obzirom da su Tafelove krivulje, u odnosu na krivulju dobivenu ispitivanjem u vodovodnoj vodi (neinhibiranu), pomaknute prema pozitivnim vrijednostima potencijala može se zaključiti da je mehanizam inhibicije anodnog karaktera.

Na slici 22 su prikazane površine uzoraka nelegiranog čelika dobivene na stereomikroskopu neposredno nakon provedenog elektrokemijskog istraživanja.

Stereomikroskopskom analizom utvrđeno je da su jedino na uzorku ispitanom u vodovodnoj vodi vidljivi produkti korozije nastali nakon potencijostatskog ispitivanja. Na uzorcima ispitivanim u različitim koncentracijama emulzije nije vidljiva razlika na ispitanim površinama jer iz tablice očitavamo da je inhibicija korozije već i pri najmanjoj koncentraciji vrlo dobra.

#### 4. ZAKLJUČAK

U današnjim procesima obrade odvajanjem čestica značajnu ulogu imaju sredstva hlađenja, ispiranja i podmazivanja. Prije 1960 godine glavno svojstvo koje je trebao zadovoljiti SHIP bila je učinkovitost. Od 1960 do 1980 pored učinkovitosti u obzir se uzima i ekonomičnost. Tek se je poslije 1980 počela voditi briga o ekologiji i zdravlju čovjeka. Vrlo važnu ulogu u svojstvu SHIP-a imaju inhibitori korozije. Inhibitori osiguravaju zaštitu obratka neposredno nakon obrade, dok se obradak šalje ili na drugu obradu ili na skladište. Mnogi inhibitori su toksični pa je i njihova primjena ograničena. Inhibitore korozije koji se koriste kod SHIP-a sadrže amine, nitrite, sulfate i organske spojeve sa S.

Na temelju provedenih elektrokemijskih ispitivanja utjecaju pojedine koncentracije emulzije na zaštitu od korozijskog djelovanja kod nelegiranog čelika može se zaključiti da:

- već i pri najmanjim koncentracijama emulzije inhibicijska svojstva su vrlo dobra
- kao optimalna koncentracija pokazala se je 6%-tna emulzija jer je kod nje ostvarena najbolja inhibicija korozije
- daljnjim povećavanjem koncentracije ne dolazi do poboljšanja inhibicije
- na temelju smjera kretanja Tafelovih krivulja zaključeno je da je mehanizam inhibicije anodnog karaktera

## LITERATURA

- [1] Stupnišek-Lisac, E.: Korozijska zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb (2007)
- [2] Esih, I.: Osnove površinske zaštite, FSB, Zagreb (2003)
- [3] <http://mwfmag.com/?q=node/9312> , dostupno na dan 10.7.2013.
- [4] Rački-Weihnacht, N.: Boje i lakovi - jučer danas sutra, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb (2004)
- [5] Alar, V., Šimunović, I., Juraga, I.: Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite. Autorizirana predavanja, FSB, Zagreb (2011)
- [6] <http://pierre.fkit.hr/korozijska/korozijska1.php>, dostupno na dan 11.7.2013.
- [7] <http://ansidotorg.blogspot.com/2011/07/corrosion.html#axzz2eQAqEDpX> , dostupno na dan 11.7.2013.
- [8] <http://www.emec.com.eg/products-services/production-chemicals/corrosion-inhibitors>, dostupno na dan 12.7.2013.
- [9] <http://www.emec.com.eg/products-services/production-chemicals/corrosion-inhibitors>, dostupno na dan 16.7.2013.
- [10] <http://www.fsb.unizg.hr/korozijska/prva.php?p=corrosions&zap=na&ID=55>, dostupno na dan 16.7.2013.
- [11] [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Intergranular\\_corrosion.JPG](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Intergranular_corrosion.JPG), dostupno na dan 16.7.2013.
- [12] [http://www.grad.unizg.hr/download/repository/TKM\\_3\\_Predavanje\\_ZASTITA\\_METALA\\_OD\\_KOROZIJE.pdf](http://www.grad.unizg.hr/download/repository/TKM_3_Predavanje_ZASTITA_METALA_OD_KOROZIJE.pdf), dostupno na dan 16.7.2013.
- [13] <http://www.bravarija-rajkovic.hr/primjer-stranice/pocincavanje/>, dostupno na dan 16.7.2013
- [14] [http://www.hkis.hr/Upload/Images/Vijesti/2012.01.16%20Thickness\\_Checking.jpg](http://www.hkis.hr/Upload/Images/Vijesti/2012.01.16%20Thickness_Checking.jpg), dostupno na dan 17.07.2013.
- [15] Sastri, V.S., Ghali, E., Elboudjaini, M.: Corrosion Prevention and Protection, Practical Solutions, John Wiley & Sons, Ltd., (2007)
- [16] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, Betz Laboratories, Philadelphia (1992)
- [17] Merzer, A. D.: Corrosion Inhibitors: Principles and Practice, (Shreir, L. L. Ed), Butterworth, London (1976),.
- [18] Pierre R. Roberge: Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York (2000)

- 
- [19] Čamovska, D., Mladenović, S.: Zaštita metala od korozije inhibitorima, ITNMS IDK, Beograd (2012)
- [20] Kunigahalli, L., Vasanth: Vapor Phase Corrosioin Inhibitors, Naval Surface Warfare Center, ASM Handbook, Materials Park, Ohio (2004)
- [21] Kharsan, M., Furman, A., Mikšić, B., Rogan, I.: Hlapivi inhibitori, Goriva i maziva, 45, 2 (2006) 122.
- [22] <http://www.daubercromwell.com/howvciworks.asp>, dostupno na dan 23.7.2013.
- [23] [http://www.corpac.de/index.php/emitter\\_en.html](http://www.corpac.de/index.php/emitter_en.html), dostupno na dan 23.7.2013.
- [24] <http://www.nederman.com/problems-we-solve/production-recycling/coolant-and-cutting-fluid>, dostupno na 26.7.2013.

## **PRILOZI**

- I. CD-R disc
- II. Tehnička dokumentacija